

Bestimmung der Verbrennungswärmen einiger Sulfiden der 5. und 6. Nebengruppe mit einem neuen Hochtemperatur- Differentialkalorimeter

Hartmann, Hellmut
Wagner, Günter

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 14, 1962,
S.13-34



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Bestimmung der Verbrennungswärmen einiger Sulfiden der 5. und 6. Nebengruppe mit einem neuen Hochtemperatur-Differentialkalorimeter

Von Hellmut Hartmann und Günter Wagner

(Eingegangen am 26. 5. 1962)

Übersicht: Bei einer großen Anzahl von anorganischen Verbindungen ist die Bildungsenthalpie bisher noch nicht bestimmt worden, da sich mit ihnen keine Umsetzungen durchführen lassen, deren Wärmetönungen mit den bekannten kalorimetrischen Verfahren [1, 2] gemessen werden konnten. Das hier beschriebene Hochtemperatur-Differentialkalorimeter ermöglicht die Bestimmung der Reaktionswärmen von Umsetzungen, die bei erhöhter Temperatur zwischen einer festen Substanz und einem strömenden Gas stattfinden. Bisher wurden mit diesem Kalorimeter die Wärmetönungen bei der Verbrennung von einigen Sulfiden der 5. und 6. Nebengruppe im Sauerstoffstrom experimentell ermittelt und mit den erhaltenen Werten die Bildungsenthalpien der betreffenden Substanzen berechnet.

Summary: For many inorganic substances the heat of formation has not yet been determined, as there are no reactions available whose thermal effects could be measured with known calorimetric methods. With the high-temperature-differential-calorimeter described here heats of reactions can be determined which take place at higher temperatures between a solid and a flowing gas. With this apparatus values for the heat of combustion of some sulphides of groups VA and VIA have been measured. These values were then used to calculate the corresponding heats of formation.

Arbeitsweise und Aufbau des Kalorimeters

Grundprinzip der Meßmethode

Das neue Hochtemperatur-Differentialkalorimeter arbeitet nach der Kompensationsmethode. In der Reaktionszelle wird eine feste oder flüssige Substanz bei erhöhter Temperatur mit einem strömenden Gas umgesetzt. Die Aufheizung erfolgt dabei in einem Schutzgasstrom. In der Kompensationszelle wird eine der Reaktionswärme äquivalente Wärmemenge durch einen elektrischen Heizwiderstand erzeugt. Die beiden Zellen sind als Widerstandsthermometer gebaut und bilden als zwei gleichwertige Widerstände zusammen mit zwei Normalwiderständen eine Wheatstonesche Brücke. Temperaturdifferenzen zwischen den Zellen werden durch den elektrischen Heizer nach der Anzeige des Nullinstrumentes ausgeglichen. Die dabei aufgewendete Energie entspricht der Reaktionswärme. Durch die symmetrische Anordnung der Anlage werden Ungenauigkeiten, die besonders vom Wärmetransport des strömenden Gases herrühren könnten, weitgehend vermieden.

Beschreibung der Apparatur

Thermostat

Der Thermostat (Abb. 1) besteht aus einem dreiteiligen Aluminiumzylinder. Im mittleren Teil (1) befinden sich zwei parallel verlaufende Bohrungen (3) für die Kalorimeterzellen. Die beiden Seitenteile (2) haben entsprechende kleinere Bohrungen (4) für die Gaszuführungs- und -ableitungsrohre aus Quarzglas. Eine durch alle drei Teile des Thermostaten verlaufende Bohrung (5) dient zur Durchführung der elektrischen Zuleitungen

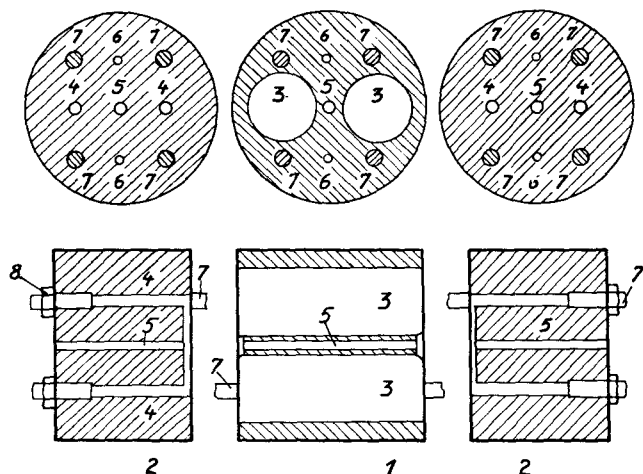


Abb. 1. Thermostat

für die Widerstandsthermometer. Zwei weitere Bohrungen (6) sind zur Aufnahme von zwei NiCr-Ni-Thermoelementen für die Messung der Temperatur des Thermostaten vorgesehen. Die drei Einzelteile des Thermostaten können durch vier Führungsstangen (7) mit Muttern (8) fest miteinander verbunden werden.

Kalorimeterzellen

Die beiden Kalorimeterzellen (1, Abb. 2) befinden sich in der Mitte der Bohrungen (3) des Thermostaten (Abb. 1) und werden durch die Gaszuführungs- und -ableitungsrohre (2) gehalten. Dabei wird durch die Feststellschraube (3) über das Alsinthrohr (4) und das Asbestpolster (5) ein Druck auf den Wulst (6) des Quarzrohres (2) ausgeübt, der den NS 5 Quarzschliff (7) in die entsprechende Hülse (8) der Kalorimeterzelle preßt (Abb. 10). Die Zellen bestehen aus einer Silberlegierung mit 0,1% Ni, um eine Rekristallisation des Metalls beim längeren Erhitzen auf höhere Temperaturen zu verhindern [3]. Über dem inneren Teil (9) der Zelle befindet sich ein Mantel (10) aus einer eloxierten Aluminiumlegierung mit einer Führung von sechzig Doppelwindungen. In dieser Führung liegt eine bifilare Wicklung aus physikalisch reinem 0,1 mm starken Platindraht (11) mit einem Widerstand von 14 Ω /m. Der Gesamtwiderstand einer Kalorimeterzelle beträgt bei 20 °C 80,3 Ω . Dieser relativ hohe Widerstand wurde gewählt, um den Einfluß der Zuleitungen auf eine einfache Weise auszuschalten [4].

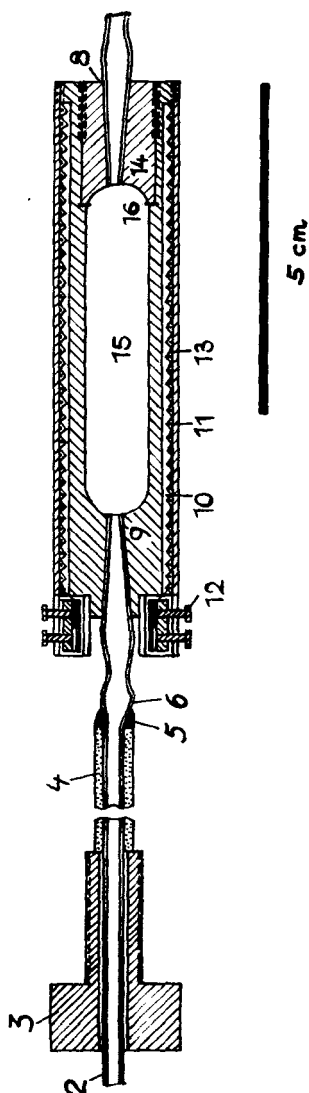


Abb. 2. Kalorimeterzelle

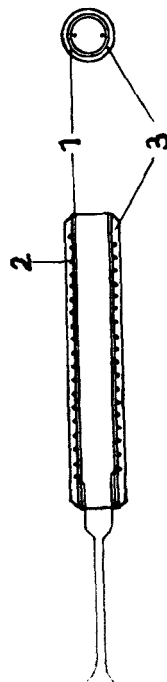


Abb. 3. Elektrischer Heizer

Durch die hier angewendete Form der Widerstandsthermometer erfolgt eine integrale Messung der Temperatur über den ganzen Zylindermantel. Die elektrische Isolierung durch die Aluminiumoxidschicht erweist sich bei Arbeitstemperaturen bis 450 °C als vollkommen ausreichend. Schwierigkeiten bereitete die Verbindung des Platindrahtes mit dem Silberdraht der Zuleitungen. Dieser Kontakt muß an der Reaktionszelle vor jedem Versuch zum Austausch der

Untersuchungssubstanzen gelöst werden. Die deshalb bisher benutzten kleinen Lüsterklemmen (12) aus Silber gewährleisteten aber bei Temperaturen über 400 °C keinen einwandfreien Stromübergang mehr. Genaue Messungen sind daher nur bis etwa 380 °C möglich.

Die äußere Begrenzung der Zellen wird durch einen Schutzmantel (13) aus Silber gebildet, der den Wärmeaustausch durch Strahlung auf ein Minimum herabsetzt. Gegen die Widerstandswicklung ist dieser Schutzmantel durch eine 0,01 mm starke Glimmerschicht isoliert. Der Abstand zwischen Kalorimeterzellen und Thermostat beträgt 9 mm, so daß ein Wärmeaustausch durch Konvektion weitgehend unterdrückt wird.

Das Verschlußstück (14) der Zellen hat eine als NS 5-Hülse ausgebildete Öffnung (8) für das Gasableitungsrohr. Die Gaszuführung erfolgt durch eine entsprechende Öffnung an der anderen Seite der Zelle. Der Innenraum (15) der Zellen ist zum Schutz gegen aggressive Gase mit 0,1 mm starkem Goldblech ausgekleidet. Zwischen Verschlußstück und Hauptteil der Zelle befindet sich noch ein Dichtungsring (16) aus Asbest.

Der Wasserwert einer Zelle beträgt nur 14 cal/grd. Er ermöglicht bei kleinen Einwagen einen schnellen Reaktionsablauf mit gut meßbaren Wärmeeffekten.

Elektrischer Kompensationsheizer

Der Heizer (Abb. 3) besteht aus einem Supremaxrohr (1) mit einer bifilaren Heizwicklung (2). Die Wicklung aus 0,1 mm starkem Megapyrdrabt, der bei 20 °C einen Widerstand von 185 Ω /m hat, ist durch eine keramische Isoliermasse (3) festgelegt. Die Außenwand des Heizers liegt zum besseren Wärmeübergang direkt an der Innenwand der Kompensationszelle an (Abb. 5), und der Gasstrom streicht innen durch das Supremaxrohr (siehe auch Substanzrohr). Die Stromzuführung erfolgt mit zwei an der Heizwicklung angeschweißten Silberdrähten von 0,2 mm Durchmesser durch das Gasableitungsrohr.

Substanzrohr

Die Substanz befindet sich in einem Rohr aus 0,1 mm starkem Platinblech (Abb. 4). Das Substanzrohr liegt genau wie der Heizer direkt an der Innenwand der Kalorimeterzelle an (Abb. 5). Das innen durch das Rohr strömende Gas kann dann mit der Substanz reagieren.

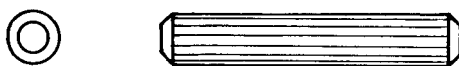


Abb. 4. Substanzrohr

Beheizung des Thermostaten

Der Thermostat wird in einem Rohrofen (Abb. 5) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Heizzone ist in drei Abschnitte eingeteilt, da es zweckmäßig ist, wegen des großen Ofenrohrdurchmessers (12 cm) die Randzonen stärker zu beheizen als das Mittelteil. Der Thermostat kann außerdem noch von beiden Seiten durch Heizplatten mit Durchführungen für die herausragenden Teile beheizt werden.

Das ganze Kalorimetersystem hat vor allem wegen der Metallmasse des Thermostaten eine große thermische Trägheit. Bei guter Einregulierung des Heizstromes kann deshalb die Temperatur während einer Versuchsdauer von 10 bis 20 Minuten auf mindestens 0,5 % konstant gehalten werden.

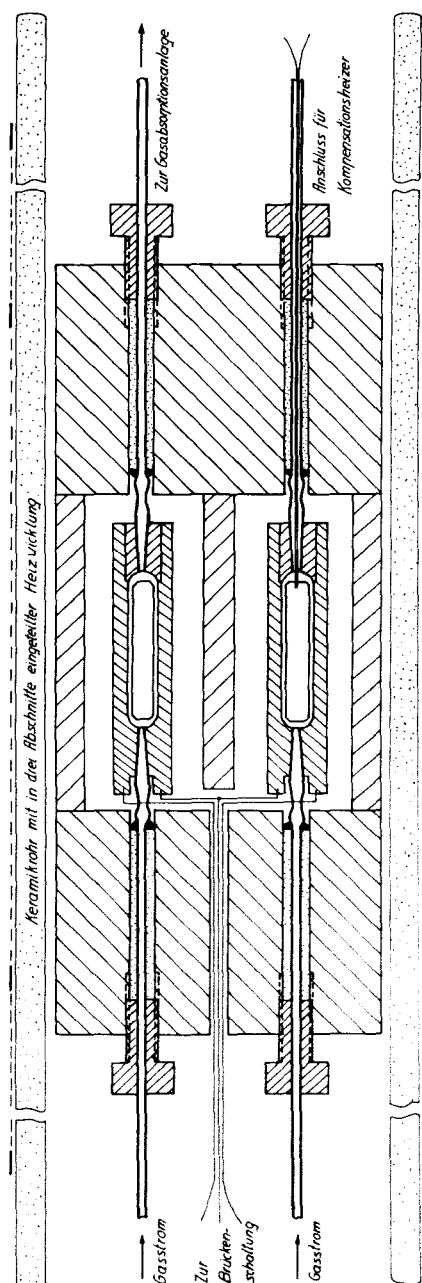


Abb. 5. Thermostat und Kalorimeterzellen zusammengebaut im Rohrofen (Erläuterungen s. Abb. 1—4)

Ein Fallbügelregler, der eine Regellast von $1/10$ bis $1/20$ des Heizstromes steuert, erwies sich nur in der Aufheizperiode als vorteilhaft, da er sonst das ganze System in unnötige Temperaturschwingungen versetzte.

Brückenschaltung und Heizstromkreis

Die *Wheatstonesche* Brückenschaltung (Schaltskizze, Abb. 6) besteht aus zwei Normalwiderständen (100 abs. Ω), den beiden Kalorimeterzellen und einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument. Der Meßstrom beträgt 20 Milliampere. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte braucht wegen der Symmetrie der Anordnung nicht berücksichtigt werden. Mit dieser einfachen Schaltung lassen sich noch Temperaturdifferenzen von $5 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ sicher erfassen. Da durch die Reaktionswärme die Zellen um mindestens $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt werden, liegt die Meßgenauigkeit der Brücke bei 0,1% der auftretenden Temperaturerhöhung.

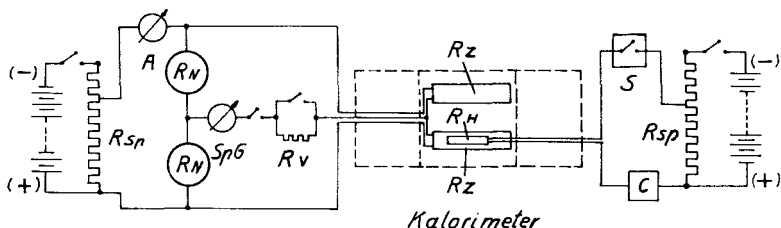


Abb. 6. Schaltung der Kalorimeterzellen und des Kompensationsheizers

R_N Normalwiderstände (100 absol. Ohm)
 SpG Spiegelgalvanometer
 R_V Vorwiderstand für das SpG
 R_Z Temperaturmeßwiderstände
 A Milliampereometer

R_{sp} Spannungsteiler
 R_H Heizwiderstand
 S Elektr. Additionsstoppuhr
 C Silbercoulometer

Zur Messung der Kompensationsenergie dient ein Silbercoulometer nach *v. Wartenberg* und *Schütza* [5] mit einer Genauigkeit von mindestens 0,1%. Da während eines Versuches der Heizer nach der Anzeige des Nullinstrumentes öfters ein- und ausgeschaltet wird, erfolgt die Zeitbestimmung durch einen elektrischen Sekundenmesser, der die Zeiten des Stromflusses automatisch addiert. Brückenschaltung und Heizstromkreis werden mit Batteriestrom gespeist.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine Arbeit von *Buzell* und *Sturtevant* [6] hingewiesen, welche die nach dem gleichen Prinzip gemessene Reaktionswärme mit einer vollautomatischen elektrischen Anlage kompensieren und registrieren konnten. Das dort beschriebene Differentialkalorimeter ist allerdings nur unter normalen Bedingungen bei Zimmertemperatur oder geringfügig erhöhten Temperaturen anwendbar.

Elektrische Eichung des Kalorimeters

Vor der Messung der Wärmeentwicklung bei chemischen Umsetzungen wurde die Genauigkeit des Kalorimeters auf elektrischem Wege bestimmt. Dazu wurde die Reaktionszelle mit einem schwachen Heizer eine bestimmte

Zeit lang erwärmt. Die gleiche Temperaturerhöhung wurde in der Kompensationszelle durch abwechselndes Ein- und Ausschalten eines starken Heizers nach der Anzeige des Nullinstrumentes bewirkt. Dabei ergab sich mit *v. Wartensberg'schen* Silbercoulometern die elektrische Energie in der Reaktionszelle zu

$$\frac{m^2_{Rz} R_{Rz}}{5,230 \cdot t_{Rz}} = Q_{Rz} [\text{cal}] \text{ und in der Kompensationszelle entsprechend zu}$$

$$\frac{m^2_{Kz} R_{Kz}}{5,230 \cdot t_{Kz}} = Q_{Kz} [\text{cal}] \text{ (} m \text{ ist die Menge des an der Kathode abgeschiedenen}$$

Silbers in mg, *R* der Widerstand der Heizer in Ω und *t* die Heizzeit in s). Diese Versuche wurden bei verschiedener Belastung der Heizwiderstände, mit und ohne strömenden Sauerstoff, bei Zimmertemperatur, 300 °C und 360 bis 370 °C durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Versuche bei Zimmertemperatur ohne strömendes Gas

Reaktionszellenheizer						Kompensationszellenheizer				
Vs-Nr.	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q_{Rz} (cal)	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q_{Kz} (cal)
1	176,9	142,1	204	32,49	175,0	66,4	287,8	132,5	42,63	174,1
2	176,9	142,2	156	24,80	133,4	66,4	287,7	101,0	32,49	132,7
3	176,9	142,1	165	26,31	141,9	66,4	287,7	109,8	35,04	142,0
4	176,8	109,8	271	33,26	138,0	66,3	288,0	104,7	33,80	138,3
5	176,9	110,4	197	24,30	101,4	66,5	281,1	80,5	25,28	101,1
6	176,9	110,4	229	28,27	118,0	66,5	281,5	93,5	29,41	117,6
7	176,9	110,5	260	32,11	134,1	66,5	281,5	106,5	33,49	133,9

Die Fehler der Einzelmessungen von sieben Versuchen liegen zwischen $-0,5\%$ und $+0,2\%$ der aufgewendeten elektrischen Energie. Daneben ergibt sich ein systematischer Fehler von $-0,23\%$.

Tabelle 2: Versuche bei Zimmertemperatur mit einem Gasstrom von 20 ml O_2 /min

Reaktionszellenheizer						Kompensationszellenheizer				
Vs-Nr.	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q_{Rz} (cal)	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q_{Kz} (cal)
1	176,3	99,2	194	21,48	80,2	66,5	287,0	60,7	19,52	79,8
2	176,2	108,1	138	16,68	67,9	66,6	287,2	51,3	16,45	67,2
3	176,2	107,8	221	26,62	108,0	66,6	287,0	82,0	26,30	107,4
4	176,3	107,7	174	20,95	85,0	66,6	287,5	64,0	20,57	84,2
5	176,3	142,0	215	34,11	182,4	66,6	286,8	139,3	44,61	181,9
6	176,3	142,0	110	17,35	92,2	66,6	286,5	70,6	22,68	92,7
7	176,3	142,1	157	24,92	133,3	66,6	286,7	101,5	32,53	132,8

Fehler der Einzelmessungen: $-1,0\%$ bis $+0,5\%$.

Systematischer Fehler: $-0,43\%$.

Tabelle 3: Temperatur 300 °C 20 ml O₂/min

Reaktionszellenheizer						Kompensationszellenheizer				
Vs-Nr.	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q _{RZ} (cal)	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q _{KZ} (cal)
1	66,9	134,1	356	53,38	102,4	177,5	143,1	118,0	18,89	102,6
2	66,9	133,9	247	36,95	70,7	177,6	142,7	81,2	12,93	70,0
3	66,8	134,0	381	57,06	109,1	177,5	143,2	124,2	19,94	108,6
4	66,9	134,1	231	34,63	66,4	177,5	143,7	76,0	12,20	66,5
5	177,5	108,3	400	48,51	199,7	66,9	283,9	155,5	49,38	200,6
6	177,6	109,2	288	35,15	145,7	66,9	284,1	113,2	35,98	146,3
7	177,5	109,2	203	24,80	102,8	66,9	284,1	78,8	25,03	101,7

Fehler der Einzelmessungen: $-1,1\%$ bis $+0,4\%$.

Systematischer Fehler: $-0,20\%$.

Tabelle 4: Temperatur 360–370 °C 20 ml O₂/min

Reaktionszellenheizer						Kompensationszellenheizer				
Vs-Nr.	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q _{RZ} (cal)	Widerstand (Ω)	Belastung (mA)	Heizzeit (s)	Ag-Ab-schdg. (mg)	Q _{KZ} (cal)
1	176,7	109,6	121	14,81	61,2	67,2	283,3	47,6	15,08	61,4
2	176,7	109,9	100	12,29	51,0	67,3	282,7	39,3	12,42	50,5
3	176,7	110,0	237	29,14	121,1	67,3	281,7	95,2	30,00	121,7
4	176,6	98,0	220	24,10	89,1	67,3	283,4	67,8	21,54	88,1
5	176,7	143,0	198	31,71	171,6	67,3	282,5	133,1	42,00	170,5
6	176,7	142,7	120	19,15	103,3	67,3	282,4	80,7	25,48	103,5
7	176,7	142,9	150	23,95	129,2	67,3	119,5	556,0	74,24	127,6

Fehler der Einzelmessungen: $-1,2\%$ bis $+0,5\%$.

Systematischer Fehler: $-0,41\%$.

Bei den Messungen in strömendem Sauerstoff ergab sich also ein durchschnittlicher Wärmeverlust von $0,35\%$ der aufgewendeten elektrischen Energie mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,15\%$. Dieser systematische Fehlbetrag muß bei der Messung von chemischen Reaktionswärmen berücksichtigt werden.

Die Streuung der Meßwerte bei der elektrischen Eichung ist darauf zurückzuführen, daß durch die großen Temperaturschwankungen an den Verbindungen der Kalorimeterzellen mit dem Zuleitungsdraht besonders bei höheren Temperaturen geringfügige Änderungen des Übergangswiderstandes auftreten, die eine störende Nullpunktverschiebung verursachen können.

Der systematische Fehlbetrag würde sich erst durch eine aufwendige automatische Steuerung des Stromes für den Kompensationszellenheizer verkleinern lassen [6].

Darstellung der Substanzen zur Bestimmung von thermodynamischen Daten

Darstellung von WS_2

Die Herstellung von WS_2 durch Drucksynthese aus den Elementen nach dem Verfahren von *Glemser*, *Sauer* und *König* [7] erschien recht umständlich, da für die durchzuführenden Messungen größere Substanzmengen benötigt wurden. Das Sulfid konnte jedoch aus WOCl_4 durch Umsetzung mit H_2S dargestellt werden.

Das Oxidchlorid war durch Chlorierung von WO_3 mit CCl_4 oder SOCl_2 bei 100 bis 200 °C leicht zugänglich. Dabei bewährte sich eine in Anlehnung an die Angaben von *Funk* und *Weiß* [8] angefertigte Chlorierungsapparatur sehr gut.

Während der Umsetzung mit H_2S wirkte sich der schon bei Temperaturen um 100 °C relativ hohe Dampfdruck des Oxidchlorides unangenehm aus. Trotz vorsichtiger Temperaturerhöhung sublimierte ein Teil in die Vorlage und in kältere Zonen des Ofens ab und mußte erneut umgesetzt werden. Im Verlauf von 8 bis 10 Stunden konnte jedoch die Temperatur langsam auf 950 °C gesteigert werden. Danach wurde das deutlich kristalline braun-schwarze Reaktionsprodukt fein zerrieben und noch einmal 5 bis 6 Stunden bei 950 °C mit H_2S behandelt.

Analyse: gef. 73,7% W, 25,9% S, ber. 74,1% W 25,9% S.

Darstellung von V_2S_3

Größere Mengen des Präparates konnten durch die Umsetzung von VCl_3 mit H_2S erhalten werden. Das Chlorid wurde dabei durch Chlorierung von V_2O_5 mit S_2Cl_2 nach *Funk* und *Weiß* [8] dargestellt. Die Reaktion mit H_2S setzte unter HCl -Entwicklung bei etwa 250 °C ein. Im Verlauf von 7 Stunden wurde dann die Ofentemperatur langsam auf 750 °C gesteigert.

Das leicht zusammengesinterte braunschwarze Reaktionsprodukt wurde fein zerrieben und 4 Stunden bei 750 °C mit H_2S nachbehandelt. Mit jedem Ansatz konnten so 6–8 g V_2S_3 dargestellt werden.

Analyse: gef. 51,2% V 48,1% S ber. 51,4% V 48,6% S
51,3% V 48,3% S

Darstellung von Nb_4S_7 und TaS_2

Auch bei der Darstellung von Niob- und Tantal-sulfiden bewährte sich die Umsetzung von Chloriden mit H_2S gegenüber den umständlicheren Druckrohrsynthesen von *Biltz* und *Köcher* [9, 10]. Die Ausgangsprodukte NbCl_5 und TaCl_5 wurden nach der eleganten Methode von *Funk* und *Weiß* [8] aus den Pentoxiden durch Umsetzung mit Thionylchlorid dargestellt.

Die Chloride wurden 3 Stunden bei 120 bis 200 °C und danach weitere 6 Stunden unter langsamer Temperatursteigerung auf 950 °C mit H_2S umgesetzt. Geringe Ausbeuteverluste durch Sublimation der Chloride in ein Auffanggefäß ließen sich nicht vermeiden. Das Sublimat konnte dann aber beim nächsten Ansatz umgesetzt werden.

Die kristallinen grauschwarzen Reaktionsprodukte wurden wiederum nach dem Zerreiben mit H_2S bei 950 °C nachbehandelt.

Analysen:

Nb_4S_7 gef. 62,3% Nb 37,3% S ber. 62,34% Nb 37,66% S
62,1% Nb 36,8% S

TaS_2 gef. 74,3% Ta 25,2% S ber. 73,8% Ta 26,2% S
74,6% Ta 25,1% S

Bemerkungen zur Zusammensetzung von V_2S_3 , Nb_4S_7 und TaS_2 :

Niob- und Tantalsulfid wurden im Gegensatz zu früheren Arbeiten [9, 10] ohne „Gewaltanwendung“ im Druckrohr lediglich durch die Umsetzung von Chloriden mit H_2S bei höheren Temperaturen dargestellt. Auf ähnliche Weise wurde ja auch das V_2S_3 aus dem Chlorid erhalten. In der Reihe Vanadium, Niob und Tantal ergibt sich dabei eine allmähliche Steigerung des Schwefelgehaltes und der Beständigkeit der schwefelreicheren Phasen, — eine allgemein für die höheren Homologen eines Nebengruppenelementes zutreffende Erscheinung. Die Zusammensetzung läßt sich mit den stöchiometrisch einfachen Formeln V_2S_3 , Nb_4S_7 und TaS_2 gut wiedergeben, obwohl nach den Angaben von *Biltz* und *Köcher* [9] besonders beim Niobsulfid der Homogenitätsbereich der vorliegenden Phase ziemlich groß ist. Bei 750 und 950 °C aus den Chloriden erhaltene Niob- und Tantalsulfide weisen die gleiche Zusammensetzung auf.

Die mit einem Zählrohr-Interferenz-Goniometer gemessenen Pulverdiagramme*) der einzelnen Präparate stimmen mit den entsprechenden Debye-Scherrer-Aufnahmen von *Biltz* und Mitarbeitern überein.

Die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Chloride wurden nicht völlig oxidchlorid- und oxidfrei erhalten, was eine geringfügige Verunreinigung der Sulfide mit Oxiden erklärt.

Allgemeines: Der Schwefelwasserstoff und der teilweise als Spülgas benutzte Stickstoff wurden in üblicher Weise mit Silica-Gel und P_2O_5 getrocknet. Zur Entfernung des Sauerstoffs diente beim Stickstoff der neue Kupferkatalysator der BASF nach *Schütze* [11]. Aus dem Schwefelwasserstoff wurde der Sauerstoff durch unvollständige Verbrennung

$\left(H_2S + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + S \right)$ an auf 450 °C erhitztem Bimsstein oder nach *Picon* und

Flahaut [12] durch auf 600 °C erhitztes Al_2S_3 entfernt.

Analytik

Quantitative Bestimmung von Schwefel, SO_2 und SO_3

Bei der Verbrennung der Sulfide im Kalorimeter entstehen Schwefel und SO_2 in wechselnden Mengen, die zur Aufstellung einer Wärmebilanz genau bekannt sein müssen. SO_3 wurde nur in Spuren festgestellt, die sich unter Umständen erst in der feuchten Atmosphäre der zur Absorption der Gase verwendeten Waschflaschen bildeten.

Für die Absorption von SO_2 und SO_3 bewährte sich eine 0,1 n schwefelsaure 0,2 n-Jodlösung, die in einer Waschflasche mit G 2 Glasfritte 1 : 4 mit Wasser verdünnt vorgelegt wurde. Das SO_2 wird dabei von der Jodlösung oxydiert und absorbiert, während das SO_3 direkt in der schwefelsauren Lösung gebunden wird. Im Gasraum oberhalb der Waschflüssigkeit (s. Abb. 7) wird eventuell nicht absorbiertes SO_3 langsam befeuchtet, um dann in einer zweiten

*) Für die Durchführung dieser Arbeiten danken wir Herrn Dr. *Mootz*.

Waschflasche mit stärker verdünnter Absorptionsflüssigkeit festgehalten zu werden. Beim Arbeiten mit größeren Konzentrationen empfiehlt es sich, eine dritte Waschflasche mit verdünnter KJ-Lösung zur Vermeidung von Jodverlusten anzubringen.

Nach Beendigung der Gasabsorption wird das überschüssige Jod vorsichtig mit verdünnter Na_2SO_3 -Lösung reduziert. Anschließend wird mit 0,2 n (0,1 n) Natronlauge gegen Tashiro titriert. Die vorgelegte Schwefelsäure und der nach der Reaktionsgleichung $\text{J}_2 + \text{SO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{J}^- + 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$ gebildete Jodwasserstoff müssen vom titrierten Säurewert abgezogen werden. Die übliche $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung kann bei dieser Methode zur Reduktion des überschüssigen Jods nicht verwendet werden, da sich wegen der unterschiedlichen Protonenbildung der Säurewert dann nicht mehr ohne weiteres berechnen läßt.

Bei der Bestimmung von SO_2 und SO_3 nebeneinander wird mit eingestellter ungefähr 0,1 n Na_2SO_3 -Lösung gearbeitet. Diese Sulfittlösung läßt sich durch Amylalkoholzusatz einigermaßen stabilisieren, eine tägliche Kontrolle des Titers ist jedoch angebracht.

Der bei der Verbrennung der Sulfide im Kalorimeter gebildete Schwefel wurde zum größten Teil in einem Quarzwollefilter vor den Waschflaschen absorbiert. Sein Wert wurde indirekt aus der Schwefelbilanz der Versuche berechnet.

Quantitative Bestimmung des Schwefel- und Metallgehaltes der dargestellten Sulfide

Zur Bestimmung von höheren Schwefelgehalten in anorganischen Verbindungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ist eine besondere Konstruktion des Verbrennungsrohres zweckmäßig. Andernfalls ist die vollständige Verbrennung von elementar aus den Proben austretenden größeren Schwefelmengen nicht immer gewährleistet. Werden zum Beispiel durch ein 20 cm langes auf 1150 °C erhitztes Quarzrohr (\varnothing 20 mm) in einem schwachen Sauerstoffstrom (p_{O_2} : 40 – 100 Torr) innerhalb von 5 min 30–50 mg Schwefel sublimiert, so erscheinen in ungünstigen Fällen bis zu 1 mg Schwefel unverbrannt am Rohrausgang. Aus diesem Grund traten auch bei der Anwendung der Methode von *Biltz* und *Ehrlich* [13] zu Sulfidanalysen Schwefelverluste bis zu 0,8 % auf.

Bei dem in Abb. 7 gezeigten Verbrennungsrohr befindet sich nun die zu untersuchende Probe zwischen zwei auf 1150 °C beheizten Zonen. Während durch das Quarzrohr ein langsamer Sauerstoffstrom unter vermindertem Druck (p_{O_2} : 40 – 100 Torr) strömt, wird das Sulfid durch vorsichtiges Erwärmen mit einem Bunsenbrenner verbrannt. Der sich bei den meisten untersuchten Sulfiden in größeren Mengen bildende elementare Schwefel sublimiert zum überwiegenden Teil bis zu den mit einem Pfeil bezeichneten kälteren Stellen des unbeheizten Rohrmittelteiles. Dort wird er durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Brenner im Verlauf von 20 bis 30 Minuten langsam verbrannt. Die Verbrennungsgase gelangen dann durch die erhitzte Zone (B) des Verbrennungsrohres in die Gasabsorptionsanlage. Diese zweite erhitzte Zone ist mit Quarzwolle ausgefüllt, um eine bessere Wärmeübertragung auf

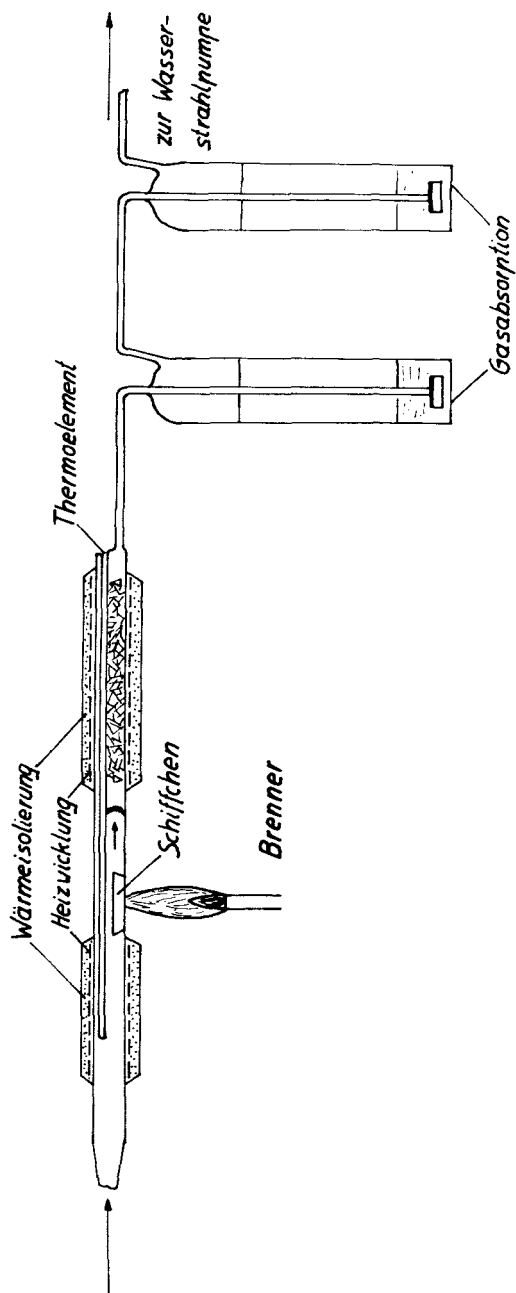


Abb. 7. Verbrennungsrohr zur Schwefelbestimmung

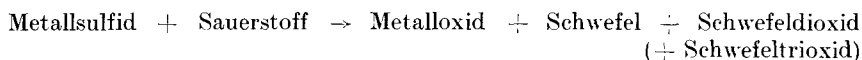
das durchströmende Gas zu erreichen und den letzten Schwefel quantitativ zu verbrennen.

Gegen Ende eines Versuches wird die Probe im Schiffchen kräftig mit dem Brenner erhitzt, um die letzten Schwefelspuren auszutreiben und das Metall vollständig zu oxydieren. Dieser Prozeß kann schon bei Normaldruck durchgeführt werden, ohne daß die Analysesubstanz zerstäubt. Das entstandene Oxid wird ausgewogen, um den Metallgehalt des Sulfides zu bestimmen. Die vorgelegte Absorptionslösung wird zur Ermittlung des Schwefelgehaltes der Probe nach der im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Vorschrift titriert.

Bestimmung der Verbrennungswärmen und Berechnung der Normalbildungsenthalpien von WS_2 , V_2S_3 , Nb_4S_7 und TaS_2

Versuchsdurchführung

Die Reaktionen, deren Wärmetönung im Kalorimeter gemessen wurde, verliefen nach der allgemein gültigen Gleichung:



Zur Verbrennung wurde das Sulfid in das Substanzrohr eingewogen. Dabei war es vorteilhaft, V_2S_3 , Nb_4S_7 und TaS_2 vorher zu Tabletten zu pressen, um eine möglichst vollständige Verbrennung zu erzielen. Andernfalls wurde die Reaktionswärme so schnell an die Zelle abgeführt, daß die Reaktion nach kurzer Zeit zum Erliegen kam. Tabletten aus WS_2 ließen sich nur an der Oberfläche verbrennen. Hier ist die an der Oberfläche gebildete dichte Oxidschicht offenbar nicht mehr für den Sauerstoff durchlässig. Dieses Sulfid wurde in Pulverform verbrannt. Um ein Heraussprühen oder Herausfallen der Substanz zu verhindern, wurde das Substanzrohr an den Enden mit etwas lockerer Quarzwolle abgedichtet.

Der Thermostat mit den eingebauten Kalorimeterzellen wird auf vier kleinen Asbestscheiben, die einen direkten Kontakt mit dem Ofenrohr verhindern, in den Ofen gelegt. Danach werden die Anschlüsse zur Gasreinigungsanlage, zur Brückenschaltung und zum Heizstromkreis hergestellt. Während der nun folgenden Aufheizperiode wurde mit einem langsamen Stickstoffstrom (~ 5 ml/min) gespült.

Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht war, erfolgte der Anschluß der Gasabsorptionsanlage an das Gasableitungsrohr der Reaktionszelle. Der Widerstand der Glasfritten wurde durch ein geringes Wasserstrahlpumpenvakuum aufgehoben. Danach wurde der Gasstrom auf Sauerstoff (20 ml/min) umgestellt und eine der freiwerdenden Reaktionswärme entsprechende Wärmemenge mit dem Kompensationsheizer erzeugt. Das gebildete SO_2 und SO_3 wurden in den Waschflaschen mit schwefelsaurer Jodlösung absorbiert (Abb. 8 zeigt eine schematische Skizze der ganzen Anlage).

Nach der Beendigung einer Verbrennung wurde wieder auf Stickstoffspülung umgestellt und der SO_2 - und SO_3 -Gehalt der Vorlage quantitativ bestimmt.

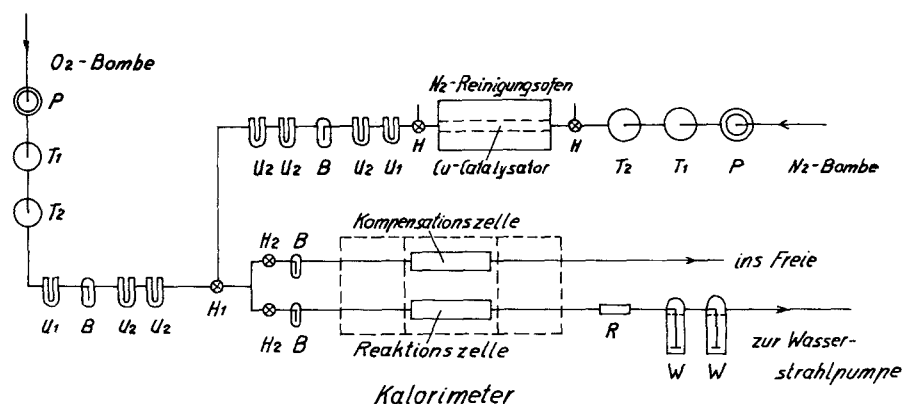


Abb. 8. Schema der Anlage für die Verbrennung von Sulfiden

P = Pregelsche Überdruckregler (Paraffinöl)	B = Blasenähler (Paraffinöl)
T ₁ = Trockentürme (Silika-Gel)	R = Rohr mit Quarzwolle (Schwefeladsorption)
T ₂ = Trockentürme (P ₂ O ₅ auf Bimsstein)	W = Waschflaschen (SO ₂ + SO ₃ -Absorption)
U ₁ = Trockenrohre (Natronasbest)	H ₁ = Dreiwegehahn (Spülgas/Reaktionsgas)
U ₂ = Trockenrohre (P ₂ O ₅ auf Quarzwolle)	H ₂ = Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit

Nach dem Abkühlen des Kalorimeters wurden die umgesetzten Proben auf noch vorhandenen Schwefel- und Sauerstoffgehalt hin untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen von den einzelnen Sulfiden sind in den folgenden Abschnitten zusammengefaßt.

Verbrennungswärmen und Normalbildungsenthalpien der untersuchten Sulfide

Die ersten Messungen mit dem neuen Kalorimeter wurden an Sulfiden von Elementen der 5. und 6. Nebengruppe durchgeführt. In diesem Bereich liegen einigermaßen zuverlässige Werte bisher nur für die Bildungsenthalpien von MoS₂, MoS₃ und WS₂ vor. Mit einem dieser Sulfide sollte die Brauchbarkeit des Kalorimeters für die vorgesehenen Messungen geprüft werden.

Für die Bestimmung der Bildungswärmen von MoS₂ und MoS₃ ist das hier entwickelte Verfahren nicht so gut geeignet, da sich bei der Verbrennung das leicht flüchtige MoO₃ bildet, was zumindest zusätzliche analytische Schwierigkeiten verursacht. Beim MoS₃ kommt noch hinzu, daß es sich bei höheren Temperaturen zu MoS₂ und Schwefel zersetzt, wodurch es andererseits gut für eine tensimetrische Bestimmung der Bildungswärme geeignet ist.

Als am besten geeignet für eine orientierende Messung erwies sich WS₂. Roth [14] gibt die Normalbildungsenthalpie dieser Verbindung mit $-46,3 \text{ kcal/Mol an}$. Dieser offenbar ziemlich genaue Wert wurde später auch von Rossini [15] übernommen.

Daneben bestimmten noch Parravano und Malquori [16] die Bildungswärme von WS₂ aus dem Reaktionsgleichgewicht $\text{WS}_2 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{W} + 2 \text{H}_2\text{S}$ für Temperaturen zwischen 800 und 1065 °C. Auch diese mit $-73,4 \text{ kcal/Mol}$ angegebene Zahl kann nach der Umrechnung auf 25 °C zu einem Vergleich herangezogen werden.

Tabelle 5: Zur Auswertung der Versuchsergebnisse verwendete kalorische Daten [17, 15, 18, 19, 20]

Substanz	$\Delta_B H_{25}$ (kcal)	$\bar{C}_{p25-300}$ (cal · grd ⁻¹)	$\bar{C}_{p25-350}$ (cal · grd ⁻¹)	$H_{300} - H_{25}$ (cal)	$H_{350} - H_{25}$ (cal)
O ₂	—	7,7 ($\bar{C}_{p300-350}$)		2002	2387
SO ₂	— 70,96	10,71	10,84		
SO ₃	— 94,45	15,4	15,7		
S ^{I)}	—	8,2 ($\bar{C}_{p300-350}$)		2682	3093
WO ₃	— 200,84		20,0 ^{II)}		
WS ₂			7,81 ^{II)}		
V ₂ O ₅	— 373,	35,6 ^{III)}			
V ₂ O ₄	— 344,	32,5 ^{IV)}			
V ₂ S ₃		32,3 ^{II)}			
Nb ₂ O ₅	— 463,2	35,2 ^{III)}			
Nb ₄ S ₇		71,3 ^{II)}			
Ta ₂ O ₅	— 499,9	35,1 ^{II)}			
TaS ₂		16,7 ^{II)}			
Temp. (°C)	300	301—306	307—314	322	350—357
$\Delta_V H_{TS}$ (kcal)	2,22	2,21	2,20	2,19	2,16

I) Alle Angaben für Schwefel sind zur Vermeidung unnötiger Schwierigkeiten bei der Auswertung der Messungen auf 1 g-Atom bezogen.

II) Eigene Messungen mit einem Mischungskalorimeter.

III) Aus eigenen Messungen der mittleren Molwärme zwischen 25° und 350 °C und Cp-Werten für tiefere Temperaturen extrapoliert.

IV) Aus Cp-Werten für tiefere Temperaturen extrapoliert.

Verbrennungswärme und Normalbildungsenthalpie von WS₂

Das Sulfid wurde bei Temperaturen von 350 bis 365 °C in reinem Sauerstoff verbrannt. Reaktionsprodukte waren WO₃, SO₂ und Schwefel. SO₃ entstand bei der Verbrennung der untersuchten Sulfide nur in so geringen Mengen (< 0,1 %), daß es analytisch nicht mehr gesondert erfaßt werden konnte.

Thermodynamische Auswertung der Umsetzung im Kalorimeter:

$$\begin{aligned}
 \text{a)} \quad x \Delta_B H_{25W} + 2x \Delta_B H_{25S} + 3 \frac{1}{2} x - y \Delta_B H'_{350O_2} *) &= x \Delta_B H'_{350WO_3} + \\
 &+ 2x - y \Delta_B H'_{350SO_2} + y \Delta_B H'_{350Sg}
 \end{aligned}$$

Die Reaktionsenthalpie Q_I dieser hypothetischen Reaktion wird berechnet.

$$\begin{aligned}
 \text{b)} \quad x \Delta_B H'_{350WS_2} + 3 \frac{1}{2} x - y \Delta_B H'_{350O_2} &= x \Delta_B H'_{350WO_3} + 2x - \\
 &- y \Delta_B H'_{350SO_2} + y \Delta_B H'_{350Sg}
 \end{aligned}$$

Die Reaktionsenthalpie Q dieser Reaktion wird im Kalorimeter gemessen.

$$*) \Delta_B H'_{TX} = [\Delta_B H_{25} + (H_T - H_{25})]x.$$

$$\begin{array}{rcl}
 & x [\Delta_B H_{25} + (H_{350} - H_{25})] \text{WO}_3 & \\
 + & 2x - y [\Delta_B H_{25} + (H_{350} - H_{25})] \text{SO}_2 & \\
 + & y [(H_{350} - H_{25}) + \Delta_V H_{350}] \text{Sg} & \\
 - & 3 \frac{1}{2} x - y (H_{350} - H_{25}) \text{O}_2 & \\
 - & Q_{\text{II}} & \\
 \hline
 = & x [\Delta_B H_{25} + (H_{350} - H_{25})] \text{WS}_2 & : x \\
 - & [\Delta_B H_{25} + (H_{350} - H_{25})] \text{WS}_2 & \\
 - & (H_{350} - H_{25}) \text{WS}_2 & \\
 \hline
 = & \underline{\Delta_B H_{25} \text{WS}_2} &
 \end{array}$$

Entsprechende Rechnungen sind für die Oxydation der anderen Sulfide durchzuführen. Als Beispiel wird eine Verbrennung von V_2S_3 ausgewertet.

Zusammensetzung des untersuchten WS_2 -Präparates:

73,7% W; 25,9% S; 0,4% O. Der Sauerstoff wurde als WO_3 in Abzug gebracht und den Berechnungen die oxidfreie Verbindung $\text{WS}_{2.06}$ zugrunde gelegt. Die Normalbildungsenthalpie wurde für ein Mol der Verbindung $\text{WS}_{2.06}$ berechnet. Daneben wird ein zweiter Wert angegeben, der formal auf ein Mol der stöchiometrisch ideal zusammengesetzten Verbindung WS_2 bezogen ist.

Die Verwendung der zweiten Zahl erschien zweckmäßig, da die Bildungswärme der meisten Nitride, Chalkogenide, Halogenide, Hydride etc. vor allem der Nebengruppenelemente in Tabellenwerken auf ein Mol der daltoniden Verbindung bezogen ist, obwohl genaue Analysen in vielen präparativen Arbeiten bei diesen Verbindungen geringfügige Abweichungen von der idealen Zusammensetzung erkennen lassen. Vielleicht sollte dieser Umstand bei der Publikation thermodynamischer Daten mehr beachtet werden. Es wäre zweckmäßig, in solchen Fällen die abweichende Zusammensetzung extra zu vermerken.

Tabelle 6: Ergebnisse der Verbrennung von $\text{WS}_{2.06}$

Vs.-Nr.	Temperatur (°C)	umges. Menge = geb. WO_3 (Millimol)	gebildetes SO_2 (Millimol)	gebildeter Sg (Millimol)	gemess. Wärme- tönung Q_{II} (cal)	berechnetes Q_{I} $\text{W} + \text{S} \text{ Ums.}$ (cal)	$Q_{\text{I}} - Q_{\text{II}}$ (cal)	$\Delta_B H_{25}$ (kcal)
1	357	0,7424	1,445	0,082	-213,7	-247,4	-33,7	-48,0
2	353	0,6624	1,270	0,092	-187,5	-219,3	-31,8	-50,6
3	360	0,6738	1,325	0,061	-195,3	-225,5	-30,2	-47,4
4	352	0,8087	1,610	0,054	-234,9	-272,2	-37,3	-48,7
5	360	1,6233	3,252	0,087	-467,9	-547,8	-79,8	-51,8
6	365	1,1169	2,204	0,092	-325,8	-374,1	-48,2	-45,8
7	350	1,4623	2,884	0,124	-426,7	-490,1	-63,4	-45,9

$$\Delta_B H_{25 \text{WS}_{2.06}} = -48,3 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta_B H_{25 \text{WS}_2} = -47,9 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$$

Der für die Bildungsenthalpie gefundene Wert ist — auf die gleiche Substanzmenge bezogen — etwas über 3 % höher als der von *Roth* angegebene. Diese Abweichung kann durch einen systematischen Meßfehler, der aber noch unter 1 % liegt, verursacht werden. Dabei ist dann vorausgesetzt, daß die zur Auswertung der Messungen verwendeten thermodynamischen Daten und auch der Literaturwert genau sind.

Das Ergebnis zeigt jedenfalls, daß bei den Messungen mit dem hier beschriebenen Kalorimeter keine nennenswerten systematischen Fehler eingeführt werden, obwohl kalorimetrische Untersuchungen bei höheren Temperaturen allgemein etwas höhere Fehler der Einzelmessungen aufweisen [21].

Zur Umrechnung des von *Parravano* und *Malquori* angegebenen Wertes auf 25 °C kann der *Kirchhoffsche* Satz benutzt werden:

$$\Delta_B H_{25\text{WS}_2} = \Delta_B H_{\sim 900\text{WS}_2} + \Delta_B H_{25\text{S}_{2g}} - \int_{25}^{(800-1065)} C_{p\text{WS}_2} - (C_{p\text{W}} + C_{p\text{S}_{2g}}) dT.$$

Mit $C_{p\text{S}_{2g}} \cong 8,58 + 0,0003 T [\text{cal}] [22]$, $\bar{C}_{p\text{W}_{0-1000}} = 6,31 \text{ cal} [23]$,

$\bar{C}_{p\text{WS}_2}_{25-900} \cong 8,0 \text{ cal}$ und $\Delta_B H_{25\text{S}_{2g}} = 29,86 \text{ kcal}$ ergeben sich für die Standardbildungsenthalpie von WS_2 ungefähr — 40 kcal/Mol.

Verbrennungswärme und Normalbildungsenthalpie von V_2S_3

Über die Bildungswärme von V_2S_3 waren in der Literatur keine Angaben zu finden. Zusätzliche Schwierigkeiten bei der Verbrennung dieses Sulfides im Kalorimeter entstanden durch die Bildung mehrerer Oxydationsstufen. Röntgenographisch wurden im Oxydationsprodukt neben den Interferenzen des V_2O_5 nur die Linien des V_2O_4 nachgewiesen.

Im Anschluß an die kalorimetrische Messung wurde deshalb die beim Erhitzen der Oxide auf 600 °C aufgenommene Sauerstoffmenge bestimmt. Aus diesem Wert konnte dann der Anteil V_2O_4 am Verbrennungsprodukt des Sulfides berechnet werden.

Die Anwesenheit geringer Mengen V_2O_3 im Verbrennungsrückstand, die unterhalb der Erfassungsgrenze der Röntgenstrukturanalyse lagen, kann den Wert für die Bildungswärme um maximal 0,5 % verringern. Diese Möglichkeit wurde bei der Angabe des mittleren Fehlers berücksichtigt.

Zusammensetzung des untersuchten Sulfides: 51,3 % V; 48,4 % S; 0,3 % O. Der Sauerstoff wurde als V_2O_5 in Abzug gebracht — V_2O_3 und V_2O_4 lagen als Verunreinigungen nicht vor — und den Berechnungen die oxidfreie Verbindung $\text{V}_2\text{S}_{3,02}$ zugrunde gelegt. Die Normalbildungsenthalpie wird wieder für ein Mol des Sulfides $\text{V}_2\text{S}_{3,02}$ und ein Mol der daltoniden Verbindung V_2S_3 angegeben.

Um bei der verschiedenen Zusammensetzung der untersuchten Sulfide der 5. und 6. Nebengruppe eine Vergleichsmöglichkeit für die gefundenen Werte zu haben, wird die Bildungswärme noch auf ein g-Äquivalent Metall bezogen angegeben.

Tabelle 7: Ergebnisse der Verbrennung von $V_2S_{3,02}$

Vs-Nr.	Temperatur (°C)	umges. Menge $V_2O_5 + V_2O_4$ (Milli- mol)	gebil- detes V_2O_4 (Milli- mol)	gebildetes SO_2 (Milli- mol)	gebil- deter Sg (Milli- mol)	gemess. Wärme- tönung Q_{II} (cal)	berechnetes Q_I $V + S$ Ums. (cal)	$Q_I - Q_{II}$ (cal)	$\Delta_B H_{25}$ (kcal)
1	307	0,5322	0,200	1,480	0,127	-174,6	-293,0	-118,4	-231,5
2	309	0,6521	0,338	1,586	0,383	-188,0	-339,3	-151,3	-241,1
3	305	0,6536	0,089	1,670	0,304	-216,3	-353,4	-137,1	-218,9
4	301	0,5479	0,063	1,405	0,250	-176,1	-297,3	-121,2	-230,1
5	314	1,0391	0,343	2,560	0,578	-310,6	-548,6	-238,0	-238,4
6	305	1,2638	0,409	3,250	0,567	-401,2	-678,0	-276,8	-228,1
7	308	0,6074	0,200	1,590	0,244	-200,5	-327,8	-127,3	-218,7
8	314	1,1014	0,478	2,813	0,513	-327,9	-585,3	-257,4	-243,0

$$\Delta_B H_{25V_2S_{3,02}} = -231 \pm 4 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta_B H_{25V_2S_3} = -230 \pm 4 \text{ kcal/Mol}$$

$$= -38,3 \pm 0,6 \text{ kcal/g-Äquivalent Metall}$$

Beispiel für die Auswertung einer Messung:

a)

Einwaage	:	106,48 mg
- 0,68 % V_2O_5	:	0,72 mg
= $V_2S_{3,02}$:	105,76 mg
= 0,53215 Millimol $V_2S_{3,02}$		

c) Kompensationsenergie

$$Q_{II} = \frac{(60,96)^2 \cdot 66,8}{5,230 \cdot 271,8} = 174,63 \text{ cal}$$

e) Reaktionsgasanalyse

$$14,79 \text{ ml } \frac{n}{5} \text{ Na}_2\text{SO}_3 \text{ für } SO_2$$

$$= 1,479 \text{ Millimol } SO_2$$

$$14,80 \text{ ml } \frac{n}{5} \text{ NaOH für } SO_2 + SO_3$$

$$= 1,480 \text{ Millimol } SO_2 + SO_3$$

$$1,6071 \text{ Millimol Gesamt-S}$$

$$- 1,480 \text{ Millimol für } SO_2 + SO_3$$

$$- 0,000 \text{ Millimol für Rückstand}$$

$$= 0,127 \text{ Millimol für elem. S}$$

g)

Substanz	Millimol	$\Delta_B H_{25}$ cal	$H_{307} - H_{25}$ cal
V_2O_5	0,33215	-123,89	3,33
+ V_2O_4	0,200	-68,00	1,84
		-	0,35
+ S	0,127	0,28	($\Delta_V H_{307}$)
- SO_2	1,480	-105,02	4,47
- O_2	2,71038	-	5,57

b)

Reaktionstemperatur: 307 °C
Reaktionsdauer: 11 Min.
Kompensationsstrom: 201 mA

d) Umsatzbestimmung

0,53215 Millimol Einwaage
- 0,000 Millimol Rückstand
= 0,53215 Millimol umgesetzt

f) Rückstandanalyse

0,00 ml NaOH für S
= 0,00 Millimol $V_2S_{3,02}$
3,20 mg Gewichtszunahme
+ 0,00 mg für 3,02 S - 5 O
= 3,20 mg O - Aufnahme
= 0,200 Millimol V_2O_4
0,53215 Millimol $V_2O_4 + V_2O_5$
- 0,200 Millimol V_2O_4
= 0,33215 Millimol V_2O_5

h)

Q_I : -293,01 cal
- Q_{II} : -174,63 cal
= -118,38 cal
$\Delta_B H'_{307}$: -222,45 kcal/Mol
- ($H_{307} - H_{25}$) : 9,11 kcal/Mol
= $\Delta_B H_{25}$: -231,56 kcal/Mol

Verbrennungswärme und Normalbildungsenthalpie von Nb_4S_7

Für die Bildungswärme von Nb_4S_7 lagen bisher ebenfalls keine Angaben vor. Das Sulfid verbrannte bei den Umsetzungen im Kalorimeter vollkommen zu Nb_2O_5 ; SO_2 und Schwefel.

Zusammensetzung des untersuchten Präparates: 62,3 % Nb; 37,3 % S; 0,4 % O. Der Sauerstoff wurde als Nb_2O_5 in Abzug gebracht und den Berechnungen die oxidfreie Verbindung $\text{Nb}_4\text{S}_{7,04}$ zugrunde gelegt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Verbrennung von $\text{Nb}_4\text{S}_{7,04}$

Vs-Nr.	Temperatur (°C)	uniges. Menge $=$ $\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Millimol)	gebildetes SO_2 (Millimol)	gebildeter Sg (Millimol)	gemess. Wärme- tönung Q_{11} (cal)	berechnetes Q_1 Nb + S Us. (cal)	$Q_1 - Q_{11}$ (cal)	$\Delta_{\text{B}}H_{25}$ (kcal)
1	305	0,4128	1,900	1,006	-367,0	-506,5	-139,5	-357,9
2	305	0,3149	1,418	0,799	-291,3	-384,0	- 92,7	-314,4
3	305	0,3374	1,400	0,975	-303,5	-402,5	- 99,0	-313,5
4	305	0,4151	1,738	1,185	-356,0	-496,5	-140,5	-358,4
5	305	0,2807	0,827	1,150	-222,4	-309,6	- 87,3	-330,8
6	309	0,4227	1,349	1,627	-347,4	-473,9	-126,5	-319,5
7	305	0,7151	2,900	2,135	-629,4	-848,1	-218,7	-325,8

$$\Delta_{\text{B}}H_{25\text{Nb}_4\text{S}_{7,04}} = -331 \pm 8 \text{ kcal/Mol}$$

$$= -23,6 \pm 0,5 \text{ kcal/g-Äquivalent Metall}$$

Anm.: Innerhalb der Molekulargewichtsdifferenz sind die Werte für Nb_4S_7 und $\text{Nb}_4\text{S}_{7,04}$ identisch.

Verbrennungswärme und Normalbildungsenthalpie von TaS_2

Die Bildungswärme von TaS_2 ist gleichfalls noch nicht bestimmt worden.

Bei der Reaktion im Kalorimeter entstanden Ta_2O_5 , SO_2 und Schwefel. Die Verbrennung verlief nicht ganz vollständig. Der Rückstand betrug bis zu 2,5 % TaS_2 und wurde vom eingesetzten Sulfid abgezogen.

Zusammensetzung des untersuchten Präparates: 74,6 % Ta; 25,1 % S; 0,3 % O. Der Sauerstoff wurde als Ta_2O_5 in Abzug gebracht und den Berechnungen die oxidfreie Verbindung $\text{TaS}_{1,94}$ zugrunde gelegt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Verbrennung von $\text{TaS}_{1,91}$

Vs-Nr.	Temperatur (°C)	uniges. Menge $=$ $2 \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Millimol)	gebildetes SO_2 (Millimol)	gebildeter Sg (Millimol)	gemess. Wärme- tönung Q_{11} (cal)	berechnetes Q_1 Ta + S Us. (cal)	$Q_1 - Q_{11}$ (cal)	$\Delta_{\text{B}}H_{25}$ (kcal)
1	322	1,7766	2,439	1,008	-430,5	-605,2	-174,7	-103,3
2	310	1,1719	2,057	0,217	-289,8	-433,0	-143,2	-127,0
3	310	1,1548	1,975	0,265	-274,8	-422,8	-148,0	-132,9
4	312	1,7593	2,354	1,059	-429,3	-594,9	-165,6	-98,9
5	306	1,4650	2,532	0,310	-361,0	-538,4	-177,4	-125,8
6	305	1,5617	2,380	0,650	-381,9	-550,1	-168,2	-112,4
7	305	2,205	2,930	1,348	-491,6	-744,4	-252,8	-119,3
8	300	1,5336	2,230	0,750	-380,2	-532,2	-152,0	-103,7

$$\Delta_{\text{B}}H_{25\text{TaS}_{1,91}} = -115 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta_{\text{B}}H_{25\text{TaS}_2} = -116 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$$

$$= -29,2 \pm 1,1 \text{ kcal/g-Äquivalent Metall}$$

Untersuchung der bei den durchgeführten Messungen und Berechnungen möglichen Fehlerquellen

Wärmeaustausch durch Konvektion und Leitung der Reaktionsgase

Grundsätzlich muß der Einfluß der Oxid-, SO_2 - und Schwefelbildung auf den Wärmeaustausch durch strömendes Gas — der ja prinzipiell wegen der Symmetrie der ganzen Anordnung keine Fehlerquelle sein kann — berücksichtigt werden. Der mögliche Fehler läßt sich am besten durch Modellreaktionen bei Annahme ungünstiger Verhältnisse abschätzen.

Eine Verbrennung von 0,5 Millimol V_2S_3 bei 300 °C mit einer Wärmeentwicklung von 180 cal und einer mittleren Erwärmung der Zellen um 8 °C soll 0,5 Millimol V_2O_5 und 1,5 Millimol SO_2 ergeben. Durch die Bindung von 2,75 Millimol Sauerstoff würde dann eine Wärmemenge

$$Q_{\text{O}_2} = 2,75 \cdot 7,7 \cdot 10^{-3} \cdot 8 = 0,17 \text{ cal}$$

nicht durch strömendes Gas aus der Zelle abtransportiert (die thermischen Enthalpien $H_{300} - H_{25}$ gehen jeweils mit in die Rechnungen bei der Auswertung der Versuche ein). Zusätzlich würde die Wärmemenge

$$Q_{\text{SO}_2} = 1,5 \cdot 11,5 \cdot 10^{-3} \cdot 8 = 0,14 \text{ cal}$$

transportiert. Die nicht ausgetauschte Wärmemenge beträgt in diesem Beispiel

$$Q_{\text{O}_2} - Q_{\text{SO}_2} = 0,03 \text{ cal}$$

und liegt damit weit unter 1‰ der gemessenen Reaktionswärme. Ebenso geringfügig ist der Fehler bei Annahme einer starken Schwefelbildung.

Für diesen Fall soll die Verbrennung von 0,3 Millimol Nb_4S_7 bei 300 °C mit einer Wärmeentwicklung von 300 cal und einer mittleren Erwärmung der Zellen um 13 °C als Beispiel gewählt werden. Als Reaktionsprodukte sollen sich 0,6 Millimol Nb_2O_5 , 0,9 Millimol SO_2 und 1,2 Millimol S bilden. Die nicht vom Sauerstoff transportierte Wärmemenge würde

$$Q_{\text{O}_2} = 2,4 \cdot 7,7 \cdot 10^{-3} \cdot 13 = 0,24 \text{ cal}$$

betragen. Zusätzlich transportiert würden

$$Q_{\text{SO}_2} = 0,9 \cdot 11,5 \cdot 10^{-3} \cdot 13 = 0,13 \text{ cal}$$

und

$$Q_{\text{S}} = 1,2 \cdot 3,8 [24] \cdot 10^{-3} \cdot 13 = 0,06 \text{ cal},$$

zusammen also 0,19 cal. Die nicht ausgetauschte Wärmemenge beträgt bei dieser Reaktion

$$Q_{\text{O}_2} - (Q_{\text{SO}_2} + Q_{\text{S}}) = 0,05 \text{ cal}$$

Der durch den nicht kompensierten Wärmetransport von strömenden Gasen verursachte Fehler liegt also auch unter diesen Bedingungen an der Grenze der zu erreichenden Meßgenauigkeit. — Bei sehr genauen Messungen von Reaktionswärmen könnte noch eine entsprechende rechnerische Korrektur vorgenommen werden.

Von der gleichen Größenordnung ist auch ungünstigstenfalls ein Fehler, der bei Abweichungen bis zu 10 % von 20 ml/min Strömungsgeschwindigkeit in einer der beiden Zellen auftreten würde. Die Regelung des Gasstromes mit einfachen Hähnen über vorher aufeinander abgestimmte Blasenähler ist deshalb vollkommen ausreichend.

Neben dem Wärmeaustausch durch Konvektion sind Differenzen, die durch die verschiedene Wärmeleitfähigkeit der vorkommenden Gase auftreten können, auf jeden Fall vernachlässigbar klein. Die Temperaturgradienten im Temperaturfeld der Kalorimeterzellen werden allein durch großflächige direkte Kontakte metallischer oder zumindest keramischer Wärmeleiter bestimmt. Störende Effekte könnten sich allenfalls beim Arbeiten mit Wasserstoff wegen der extrem hohen Wärmeleitfähigkeit dieses Gases bemerkbar machen.

Spezielle Aussagen zur Genauigkeit der durchgeführten Bestimmungen

Bei der Bestimmung der Bildungsenthalpie von WS_2 wirkte sich das relativ kleine Ergebnis der Subtraktion $Q_{\text{I}} - Q_{\text{II}}$ unangenehm auf die Genauigkeit des Endresultates der Berechnungen aus. Allein der Betrag für den Wärmeinhalt des bei der Umsetzung verbrauchten Sauerstoffes geht mit etwa 20 % in die gefundenen Werte ein. Aus diesem Grunde kann schon leicht ein methodischer Fehler entstehen, wenn der Sauerstoff nicht ganz auf die Reaktionstemperatur vorgewärmt ist. Eine Vergrößerung der Vorwärmzone für das in die Kalorimeterzellen einströmende Gas würde hier mehr Sicherheit bieten. Daneben ist auch eine Vergrößerung der Fläche für den Wärmeaustausch der Reaktionsgase mit der Reaktionszelle angebracht.

Günstig wirkte sich bei der Auswertung der Messungen die Tatsache aus, daß der entstandene Schwefel restlos aus den Kalorimeterzellen und der Temperaturzone des Thermostaten verdampfte, obwohl sein Siedepunkt wesentlich über den Versuchstemperaturen liegt. Die Berechnung der Bildungswärmen erfolgte unter Berücksichtigung der Verdampfungsenthalpie von Schwefel bei der Versuchstemperatur.

Ein Einfluß auf die Genauigkeit der Messungen durch ungenügend vorgewärmten Sauerstoff ist beim V_2S_3 bereits nicht mehr zu befürchten, da die gesamte Wärmekapazität des Gases hier nur noch ungefähr 4 %, des Ergebnisses ausmacht. — Das Auftreten niederer Oxydationsstufen bei der Verbrennung von Vanadium(III)-sulfid zu Vanadium(V)-oxid läßt sich offenbar erst durch Temperaturerhöhung auf 450 bis 500 °C vermeiden.

Die Resultate dieser ersten Messungen mit dem neuen Differentialkalorimeter brachten die experimentelle Bestätigung für die Annahme, daß die chemische Reaktionswärme bei der Umsetzung vieler Substanzen mit strömenden Gasen bei höheren Temperaturen gemessen werden kann. Daneben wäre auch noch die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung dieser Reaktionen experimentell zugänglich. Allerdings müssen bezüglich der Reaktionsdauer, des Wärmetransportes durch die Reaktionsgase und in bezug auf den Dampfdruck einige Voraussetzungen erfüllt sein.

Literatur

- [1] *W. A. Roth und F. Becker*: Kalorimetrische Methoden, Braunschweig 1956.
- [2] *G. Wagner*: Dissertation, Braunschweig 1960.
- [3] *K. W. Fröhlich*: Chem. Fabrik **12**, 30 (1939).
- [4] *F. Henning*: Temperaturmessung, Leipzig 1955.
- [5] *H. v. Wartenberg und H. Schütze*: Z. Elektrochem. **36**, 254 (1930).
- [6] *A. Buzell und J. M. Sturtevant*: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2454 (1951).
- [7] *O. Glemser, H. Sauer und P. König*: Z. anorg. Ch. **257**, 241 (1948).
- [8] *H. Funk und W. Weiß*: Z. anorg. Ch. **295**, 327 (1958).
- [9] *W. Biltz und A. Köcher*: Z. anorg. Ch. **237**, 369 (1938).
- [10] *W. Biltz und A. Köcher*: Z. anorg. Ch. **238**, 81 (1938).
- [11] *M. Schütze*: Angew. Ch. **70**, 697 (1958).
- [12] *M. Picon und J. Flahaut*: Bull. Soc. Chim. 722 (1958).
- [13] *W. Biltz und P. Ehrlich*: Z. anorg. Ch. **234**, 98 (1937).
- [14] *W. A. Roth*: Tables Annuelles de Constantes et Donnees Numeriques, Bd. XI, Section 12, Paris 1937.
- [15] *F. D. Rossini u. a.*, Selected values of chemical thermodynamic properties, Circular Bur. Stand. Nr. 500, Washington 1952.
- [16] *N. Parravano und G. Malquori*: Atti Linc. **7**, 189 (1923).
- [17] *E. D. West*: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 29 (1959).
- [18] *E. Justi*: Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase, Berlin 1938.
- [19] *W. H. Stockmayer, G. M. Kavanagh und H. S. Mickley*: J. chem. Phys. **12**, 408 (1944).
- [20] *W. A. West und W. C. Mencias*: J. Physic. Chem. **33**, 1880 (1929).
- [21] *F. E. Wittig und W. Schmatz*: Z. Elektrochem. **63**, 470 (1959).
- [22] *Gmelins Handb. d. Anorg. Chem.*, 8. Aufl. Bd. 9, S. 634 (1953).
- [23] *J. D'Ans und E. Lax*: Taschenb. f. Chem. u. Phys., 2. Aufl. Berlin 1949.
- [24] *E. Terres, K. Schultze und H. Fortkord*: Angew. Chem. **45**, 164 (1932).